

## ELECTROPHOTOGRAPHIC CARRIER

Patent number: JP61080161  
Publication date: 1986-04-23  
Inventor: AOKI TAKAYOSHI; others: 01  
Applicant: FUJI XEROX CO LTD  
Classification:  
- international: G03G9/14  
- european:  
Application number: JP19840202282 19840927  
Priority number(s):

### Abstract of JP61080161

PURPOSE: To enhance adhesion between a magnetic core material and a coating layer and to improve electrostatic chargeability, resistance to surface stains, and mechanical strength by using a specified polymer for the coating material of the magnetic core material.

CONSTITUTION: The magnetic core material is coated with a polymer of fluoroalkyl acrylate (FAA) or fluoroalkyl methacrylate (FMA), and the content of said fluorinated monomer unit is regulated to <=50wt% of the total coating material. When FAA or FMA is homopolymerized, a mixture with another coating material is used, and when it is copolymerized, if needed, another coating material is added and in both cases, FAA or FMA unit content is regulated to <=50wt% of the total coating material. The coating of the magnetic core material with such coating materials permits adhesion between the core material and the coat, the mechanical strength to be both enhanced, and the use of it as a carrier permits charging speed to be enhanced, drop of the potential to be prevented in running, therefore, fogging at the early stage and stains inside the machine to be prevented, carrier surface stains due to a toner to be restrained, and thus, the life of a developer to be extended.

Data supplied from the [esp@cenet](mailto:esp@cenet) database - Patent Abstracts of Japan

⑨日本国特許庁 (JP)

⑩特許出願公開

⑪公開特許公報 (A) 昭61-80161

⑫Int.Cl.  
G 03 G 9/14

識別記号 庁内整理番号  
7381-2H

⑬公開 昭和61年(1986)4月23日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭発明の名称 電子写真用キャリヤ

⑮特 願 昭59-202282

⑯出 願 昭59(1984)9月27日

⑰発明者 青木 章義 足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社竹松事業所  
内

⑱発明者 武田 正之 足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社竹松事業所  
内

⑲出願人 富士ゼロックス株式会  
社 東京都港区赤坂3丁目3番5号

⑳代理人 弁理士 中村 総 外3名

明 稞 書

1. 発明の名称 電子写真用キャリヤ

2. 特許請求の範囲

芯物質上に、フッ素化アルキルアクリレート又はフッ素化アルキルメタアクリレートの重合体を被覆して成り、前記重合体が全被覆材料の50質量%以下であることを特徴とする正荷電性電子写真用キャリヤ。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は電子写真法、静電記録法において静電潜像の現像のために使用される磁気ブランク現像用キャリヤに関する。更に詳細には、磁性コア材と被覆樹脂層とからなる、導電性、耐表面汚染性、機械強度、コアと被覆層との密着性等において優れた、磁気ブランク現像用キャリヤを提供するものである。

従来技術

電子写真法においては、セレンをはじめとする光導電性物質を感光体として用い、色々の手段を用いて電気的潜像を形成し、この潜像の磁気ブランク現像法等を用いてトナーを付着させ、顕像化する方式が一般的に採用されている。

この現像工程において、トナーに適当量の正または負の電気量を付与するためにキャリヤと呼ばれる担体粒子が使用される。キャリヤは一般にコートキャリヤと非コートキャリヤとに大別されるが、現像剤寿命等を考慮した場合には前者の方が

置かれていることから、種々のタイプのコートキャリヤが開発され、かつ実用化されている。

コートキャリヤに対して要求される特性は種々あるが、特に重要な特性として適当な帯電性、耐衝撃性、耐摩耗性、コアと被覆材料との良好な密着性、電荷分布の均一性等を挙げることができる。

上記諸要求特性を考慮すると、従来使用されてきたコートキャリヤは依然として改善すべき問題を残しており、完全なものは今のところ知られていない。例えば、フッ素化ビニルポリマー類は耐表面汚染性において優れているが、負帯電性であり、コアとの密着性において問題があり、またアクリル系ポリマー類は機械的強度、コアとの密着性、正帯電性の点では満足できるものの、耐表面汚染性において問題があるとされている。いずれにしても、一長一短のある被覆材料の使用を余儀なくされているのが現状である。

#### 発明の目的

このような現状に鑑みて、本発明者等は前記従来の諸欠点を改善すべく種々の研究、検討した結果

レートの重合体を被覆して成り、フッ素アルキルアクリレート又はフッ素化アルキルメタアクリレートが単量体として計算して全被覆材料の50重量%以下であることを特徴とする正帯電性電子写真用キャリヤに関する。

本発明に係るコート材（被覆材料）としてのフッ素化アルキルアクリレート又はフッ素化アルキルメタアクリレートは、単独重合体又は共重合体として用いられる。そして、單量重合体の場合は必ず、又は共重合体の場合は必要に応じ、他の被覆材料と混合して用いられ、いずれの場合においても、フッ素化アルキルアクリレート又はフッ素化アルキルメタアクリレートが、単独体として計算して、全被覆材料の50重量%以下であることを特徴とする。前記フッ素化アルキルアクリレート又はフッ素化アルキルメタアクリレートが50重量%以下であると、正帯電性キャリヤとして用いることができなくなる他、芯物質との密着性が著しく劣る等の不都合が生じる。

本発明におけるフッ素化アルキルアクリレート

果、特定の被覆材料を使用することが上記コートキャリヤの諸要求特性の改良において有効であることを見出し、本発明を完成するに至った。

そこで、本発明の主な目的は電子写真法、記録法において静電潜像の現像のために使用される新規な磁気ブラシ現像用キャリヤを提供することにある。

本発明の他の目的は帯電上昇速度が高く、耐表面汚染性が良好の為ランニング時における帯電量の低下を起こすことなく、その結果カブリの早期発生、機内汚染を生ずることがなく、更にコア材と被覆層との密着性に優れた磁気ブラシ現像用キャリヤを提供することにある。

#### 発明の構成

本発明の前記並びにその他の目的は、芯物質を特定量のフッ素化アルキルアクリレート又はフッ素化アルキルメタアクリレートの重合体で被覆することにより達成することができる。

即ち、本発明は、芯物質上に、フッ素化アルキルアクリレート又はフッ素化アルキルメタアクリ

又はフッ素化アルキルメタアクリレートとしては以下のものを使用することができる。

即ち、アクリル酸又はメタクリル酸の、1,1-ジヒドロバーフロロエチル、1,1-ジヒドロバーフロロプロピル、1,1-ジヒドロバーフロヘキシル、1,1-ジヒドロバーフロオクチル、1,1-ジヒドロバーフロロデシル、1,1-ジヒドロバーフロロラウリル、1,1,2,2-テトラヒドロバーフロロブチル、1,1,2,2-テトラヒドロバーフロヘキシル、1,1,2,2-テトラヒドロバーフロオクチル、1,1,2,2-テトラヒドロバーフロデシル、1,1,2,2-テトラヒドロバーフロラウリル、1,1,2,2-テトラヒドロバーフロロステアリル、2,2,3,3-テトラフロロプロピル、2,2,3,3-4,4-ヘキサフロロブチル、1,1,4-トリヒドロバーフロヘキシル、1,1,4-トリヒドロバーフロオクチル、1,1,4-3,3-ヘキサフロロ-2-プロピル、3-バーフロノニル-2-アセチルプロピル、

3-パーコロラクリル-2-アセチルプロピル、N-パーコロヘキシルスルホニル-N-メチルアミノエチル、N-パーコロヘキシルスルホニル-N-ブチルアミノエチル、N-パーコロオクチルスルホニル-N-メチルアミノエチル、N-パーコロオクチルスルホニル-N-エチルアミノエチル、N-パーコロオクチルスルホニル-N-ブチルアミノエチル、N-パーコロデシルスルホニル-N-メチルアミノエチル、N-パーコロデシルスルホニル-N-エチルアミノエチル、N-パーコロデシルスルホニル-N-ブチルアミノエチル、N-パーコロラクリルスルホニル-N-メチルアミノエチル、N-パーコロラクリルスルホニル-N-エチルアミノエチル、N-パーコロラクリルスルホニル-N-ブチルアミノエチル等の各エステル化合物が挙げられる。

フッ素化アルキルアクリレート又はフッ素化アルキルメタアクリレートと共重合する成分としては以下のようなものを使用することができます。

即ち、ステレン、メチルスチレン、ジメチルス

テレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、ジエチルスチレン、トリエチルスチレン、プロピルスチレン、ブチルスチレン、ヘキシルスチレン、ヘプチルスチレン、オクチルスチレンなどのアルキルスチレン、フロロスチレン、クロロスチレンプロモスチレン、ジプロモスチレン、ヨードスチレン、などのハロゲン化スチレン、更にニトロスチレン、アセチルスチレン、メトキシスチレンなどのスチレン系モノマー；アクリル酸、メタクリル酸、α-エチルアクリル酸、クロトン酸、α-メチルクロトン酸、α-エチルクロトン酸、イソクロトン酸、チグリジン酸、ウンゲリカ酸などの付加重合性不飽和脂肪族モノカルボン酸、マレイイン酸、マル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、グルタコン酸、ジヒドロムコン酸などの付加重合性不飽和脂肪族ジカルボン酸；前記付加重合性不飽和カルボン酸とアルコール、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、アミルアルコール、ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール、オク

チルアルコール、ノニルアルコール、ドデシルアルコール、テトラデシルアルコール、ヘキサデシルアルコールなどのアルキルアルコール、これらアルキルアルコールを一臨アルコキシ化した、メトキシエチルアルコール、エトキシエチルアルコール、エトキシエトキシエチルアルコール、メトキシプロピルアルコール、エトキシプロピルアルコールなどのアルコキシアルキルアルコール、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール、フェニルプロピルアルコールなどのアラルキルアルコール、アリルアルコール、クロトニルアルコールなどのアルケニルアルコール等、とのエステル化合物、特にアクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル（メチルメタクリレートを除く）、マル酸アルキルエステル、マレイイン酸アルキルエステル等が好ましい例である；前記付加重合性不飽和カルボン酸より誘導されるアミドおよびニトリル；エチレン、プロピレン、ブテン、イソブチレンなどの脂肪族モノオレフィン；塩化ビニル、臭化ビニル、ヨウ化ビニル、1-

2-ジクロロエチレン、1, 2-ジプロモエチレン、1, 2-ジヨードエチレン、塩化イソプロペニル、臭化イソプロペニル、塩化アリル、臭化アリル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデンなどのハロゲン化脂肪族オレフィン；1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、2, 4-ヘキサジエン、3-メチル-2, 4-ヘキサジエンなどの共役ジエン系脂肪族ジオレフィン；2-ビニルビリジン、4-ビニルビリジン、2-ビニル-6-メチルビリジン、2-ビニル-5-メチルビリジン、4-ブチニルビリジン、4-ベンチルビリジン、N-ビニルビリジン、4-ビニルビリジン、4-ビニルビリジン、N-ビニルジヒドロビリジン、N-ビニルビロール、2-ビニルビロール、N-ビニルビロリン、N-ビニルビロリジン、2-ビニルビロリジン、N-ビニル-2-ビロリドン、N-ビニル-2-ビペリドン、N-ビニルカルバゾール

等の含有率ビニル系モノマーを例示することができる。これらは単独でもしくは2種以上の組み合せで使用することができる。

ファッ素化アルキルアクリレート又はファッ素化アルキルメタアクリレートの重合体又は共重合体と混合して用いることができる被覆材料は、各種重合物が挙げられる。その具体例として上記各種付加重合性モノマーの重合体（共重合体を含む）の他、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、シリコン樹脂、セルロース樹脂その他の諸重合樹脂も用いることができる。

本発明において使用する芯物質としては、ガラスビーズ、アルミ粉、鉄粉末、酸化鉄粉末、カルボニル鉄粉末、マグネット、ニッケルおよびフェライト等の粉末などを例示することができ、通常キャリヤとして10~500μの粒径となるような大きさのものが使用される。

本発明のキャリヤ粒子は、前記のようなコア材料を前記の如き本発明に係る重合体（共重合体を含む）で表面処理し、該コア材料表面上に化学結

合あるいは吸着により該共重合体の被覆層を形成することにより得ることができる。

コア材料の表面処理のためには、例えば前記の重合体の1種又は2種以上の混合物を適当な溶媒に溶解し得られる溶液中にコア材料を浸漬し、かかる後に脱溶媒、乾燥、高温焼付けする方法、あるいはコア材料を流動化床中で浮遊させ、前記重合体溶液を噴霧塗布し、乾燥、高温焼付けする方法等を利用することができる。これら方法において、高温焼付け處理は必ずしも必要ではない。

前記重合体の被覆量は通常コア材料に対し0.05~3.0重量%であることが好ましい。

かくして得られる本発明のキャリヤはトナーと混合して静電潜像現像用の現像剤として使用される。

トナーとしては接着樹脂中に着色剤を分散させた、通常電子写真法で使用されているいわなる負帯電性トナーを使用することができ、特に制限されない。

### 発明の効果

本発明の磁気ブラシ現像用キャリヤによれば、磁性コア材を特定の重合体で被覆したことに基き以下のような種々の効果を達成することが可能となる。

まず、帶電上昇速度が高く、かつランニング時における帶電量の低下がないので、カブリの早期発生や機内汚染を生ずることがなく、またコア材と被覆との密着性が優れ（コート層の内部破壊に基く剥離がみられない）、機械的強度が高く、かつ低表面エネルギー材料被覆に基きトナーによる汚染が抑制されるので、キャリヤの寿命ひいては現像剤の寿命を延長でき、更に溶液中への浸漬または溶波の噴霧塗布等あるいは必要に応じて加熱処理するといった簡単な工程で製造することができる。

### 実施例

以下、実施例により本発明を更に具体的に説明する。しかしながら、本発明はこれら実施例により何等制限されるものではない。

### 実施例-1

N-バーフロロオクチルスルホニル-N-メチルアミノエチルメタアクリレート20重量部、メチルメタアクリレート65重量部、ステレン15重量部からなる重合体 10重量部を100重量部のメチルエチルケトンに溶解し、この溶液を流動床コーティング装置を用いて、平均粒径100μの球状酸化鉄粉2000重量部にコートし、本発明に係るキャリヤを得た。

### 比較例-1

実施例-1においてファッ素化アルキルメタアクリレートを50重量部、メチルメタアクリレートを25重量部とする以外は全て実施例-1と同様の操作で対照キャリヤを得た。

### 比較例-2

実施例-1においてファッ素化アルキルメタアクリレートの使用をとり止め、メチルメタアクリレートを85重量部とする以外は全て実施例-1と同様の操作で対照キャリヤを得た。

### 実施例-2

1, 1, 2, 2-テトラヒドロバーフロロデシルアルコールのメタクリル酸エステル55重量部、メチルメタアクリレート44重量部、4-ビニルビリジン1重量部からなる重合体 10重量部及び、ポリメチルメタアクリレート5重量部を150重量部のメチルエチルケトンに溶解し、この溶液を、渦動床コーティング装置を用いて、平均粒径6.0 μmのフェライト粉2000重量部にコートし、本発明に係るキャリヤを得た。

実験例-1～2、比較例-1～2で得られた各キャリヤ1000重量部と負荷電性トナー（ステレン-ブチルアクリレート共重合体、カーボンブラック、クロム錯塩媒料電荷調節剤から成る）30重量部を各々混合し現像剤を調製した。これら現像剤を富士ゼロックス4370で連続複写試験をおこなったところ、次の様な結果を得た。

	最初の 帯電量	10万枚後 の帯電量	機内汚れ の程度	コート材 の粒度	キャリヤ表面の トナー粘稠度	寿命
実験例-1	2.1	1.5	○	少い	少い	10万枚以上
比較例-1	7	2	×	多い	少い	1万枚
比較例-2	2.0	3	×	少い	多い	2万枚
実験例-2	1.8	1.5	○	少い	少い	10万枚以上

注)①帯電量はロード式測定器により測定。

②コート材の粒度、キャリヤ表面のトナー粘稠度は走査顕微鏡による。  
③寿命は原紙速度1.0部分が0.7以下で白地部分が0.03以上の時をもって

寿命と判定。